

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-073271

(43)Date of publication of application : 15.03.1994

(51)Int.Cl.

C08L 65/00  
B32B 27/00

(21)Application number : 05-098406

(71)Applicant : AGFA GEVAERT AG

(22)Date of filing : 02.04.1993

(72)Inventor : KRAFFT WERNER  
JONAS FRIEDRICH DIPL CHEM DR  
MUYS BAVO  
QUINTENS DIRK

(30)Priority

Priority number : 92 4211461 Priority date : 06.04.1992 Priority country : DE

## (54) ANTISTATIC PLASTIC ARTICLE

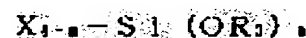
(57)Abstract:

PURPOSE: To provide an antistatically treated plastic formed article having antistatic layers with an excellent adhesivity or the like by supporting specific plural layers respectively on the surface to be antistatically treated under the certain conditions.

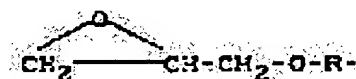
CONSTITUTION: This article comprises at least two layers on the surface to be antistatically treated in which the layer nearer to the plastic surface contains a preparation of a polythiophene that is built up from structural units of formula I [wherein R1 and R2 are each H or a 1-4C alkyl group or together form a (substituted) 1-4C alkylene group, preferably an (alkyl substituted) methylene, a (1-12C alkyl or phenyl substituted) 1,2-ethylene group, 1,3-propylene group or 1,2-cyclo-hexylene group] and a polyanion (for example; polystyrene sulfonic acid), and a farther layer contains a film-forming polymer (for example; cellulose triacetate) and at least one of the two layers contains a silane of formula II [wherein R3 is H or an aliphatic hydrocarbon group of less than 10 carbon atoms, an acyl group of less than 10 carbon atoms; X is R- (wherein R is a 1-20C hydrocarbonyl group), a group of formula III-VI; m is 1-3].



I



II



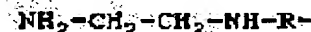
III



IV



V



VI

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 23.08.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3205640

[Date of registration] 29.06.2001

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

\* NOTICES \*

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.

3. In the drawings, any words are not translated.

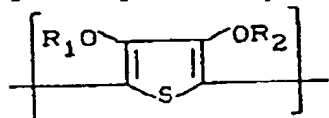
---

CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1] A near layer is a formula [\*\* 1] by the front face which shows plasticity.



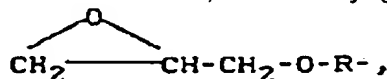
(I)

[ whether hydrogen or a C1-C4-alkyl group is expressed by carrying out mutually-independent / of  $R_1$  and  $R_2$  / among [type, and ] Or the C1-C4-alkylene group which becomes together and may be permuted by arbitration, 1, 2-ethylene which may be permuted by arbitration by the methylene group, the C1-C12-alkyl, or the phenyl group which may be suitably permuted by arbitration by the alkyl group, The preparation object of the poly thiophene and the poly anion which are made from the structural unit which has] which forms 1, 3-propylene radical or 1, and 2-cyclo hexylene radical is included. The layer of the distant one contains the film formation polymer, and at least one of the two layers of these is a formula (II).

[Formula 2]

$X_4-m-Si(OR_3)_m$  (II)

$R_3$  expresses among [type the aliphatic hydrocarbon radical which has a hydrogen atom and less than ten carbon atoms, or the acyl group which has less than ten carbon atoms, and  $X$  is [Formula 3].



$NH_2-R-$ ,  $NH_2-CH_2-CH_2-NH-R-$  または  $R-$

a table -- carrying out --  $R$  -- one -- from -- 20 -- a piece --  $C$  -- an atom -- having -- hydrocarbyl -- a radical -- expressing -- and --  $m$  -- one -- from -- three -- it is --] -- having -- a silane -- containing -- \*\*\*\* -- a place -- at least -- two -- a \*\* -- a layer -- antistatic treatment -- it should carry out -- a front face -- a top -- supporting -- \*\*\*\* -- antistatic treatment -- plastic -- mold goods .

[Claim 2] The photograph ingredient equipped with the plastic base material which contains at least one sort of silver halide emulsion layers in another [ which is characterized by including at least two layers according to claim 1 in one side ] side.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

## DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

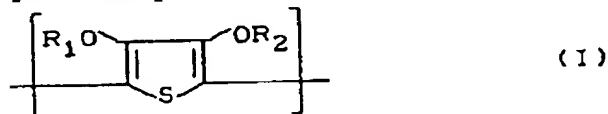
[0001] This invention relates to antistatic finishing which shows the adhesive property for the plastic mold goods based on the poly thiophene preparation object (plastic formed articles), for example, a photographic-film base material.

[0002] It is well-known to use the preparation object of the poly thiophenes containing the poly anions in order to perform antistatic finishing for plastic mold goods, especially the base material for photograph ingredients (EP-440,957). As for this antistatic layer, although that antistatic effectiveness is excellent, it has become clear here to have the fault in respect of an adhesive property.

[0003] It was the technical problem of this invention to remove the above-mentioned fault, without worsening this antistatic effectiveness.

[0004] For this technical problem, a near layer is a formula [0005] by the front face which shows plasticity to a surprising thing.

[Formula 4]



[0006] [ whether hydrogen or a C1-C4-alkyl group is expressed by carrying out mutually-independent / of R1 and R2 / among [type, and ] Or the C1-C4-alkylene group which becomes together and may be permuted by arbitration, 1, 2-ethylene which may be permuted by arbitration by the methylene group, the C1-C12-alkyl, or the phenyl group which may be suitably permuted by arbitration by the alkyl group, The preparation object of the poly thiophene and the poly anion which are made from the structural unit which has] which forms 1, 3-propylene radical or 1, and 2-cyclo hexylene radical is included. The layer of the distant one contains the film formation polymer, and at least one of the two layers of these is a formula (II).

[0007]

[Formula 5]

X4-m-Si(OR3)m (II)

R3 expresses among [type the aliphatic hydrocarbon radical which has a hydrogen atom and less than ten carbon atoms, or the acyl group which has less than ten carbon atoms, and X is [0008].

[Formula 6]



NH<sub>2</sub>-R-, NH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-NH-R- または R-

[0009] a table -- carrying out -- R -- one -- from -- 20 -- a piece -- C -- an atom -- having -- hydrocarbonyl -- a radical -- expressing -- and -- m -- one -- from -- three -- it is --] -- having -- a silane -- containing -- \*\*\*\* -- a place -- at least -- two -- a \*\* -- a layer -- this -- plastic -- mold goods -- antistatic treatment -- it should carry out -- a front face -- applying -- things -- solving -- having .

[0010] As a representative of the C1-C4-alkylene group which may be permuted by the arbitration which R1 and R2 become together and they may produce, suitably Alpha olefins, for example, ethylene, 1-propene, 1-hexene, Available 1, 1 guided from 2-dibromo alkanes, and 2-alkylene group are mentioned by bromination of 1-octene, 1-decene, 1-dodecene, styrene, etc. Moreover, 1, 2-cyclo hexylene, 2, 3-butylene, 2, 3-dimethyl -2, 3-butylene and 2, and 3-pentene radical is mentioned.

[0011] Together, the suitable radical for R1 and R2 is methylene, 1, and 2-ethylene and 1, and 3-propylene radical, and especially 1 and 2-ethylene is suitable for it.

[0012] As poly anions for this poly thiophene, a polymer-like carboxylic acid, for example, polyacrylic acid, Pori methacrylic acid, or a polymer lane acid can use anions, such as a polymer-like sulfonic acid, for example, polystyrene sulfonate, and a polyvinyl sulfonic acid, for a list. these polycarboxylic acid and polysulfone -- acids may be copolymers with a vinyl carboxylic acid and a vinyl sulfonic acid, other polymerization possible monomers, for example, acrylic ester, styrene, etc. again.

[0013] The molecular weight of the polyacids which give these poly anions is 1000 to 2,000,000, especially 20,000-200,000 suitably. Polyacids or those alkali salt are polystyrene sulfonate and polyacrylic acid, or they may be marketed for example, manufactured by the well-known approach (for example, refer to Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Bd.E 20 Makromolekulare Stoffe, and Teil 2 (1987)).

[0014] Instead of an isolation polyacid required for formation from the poly thiophenes and the poly anions of a preparation object according to this invention, the alkali salt mixture of these polyacids and the mono-acid of a corresponding amount can also be used.

[0015] These preparation objects may be a true solution, the solution of colloid, or dispersion liquid divided finely.

[0016] Manufacture of these preparation objects is EP-A -0. 440 It is described by 957.

[0017] As a solvent for these poly thiophene preparation objects, the mixture of other organic solvents which show other protic solvents, for example, lower alcohol, for example, methanol, ethanol, isopropanols, etc. other than water, and show water, lower alcohol, and a water miscibility to a list, for example, an acetone etc., is also possible.

[0018] These poly thiophene preparation objects may contain the anion system, the cation system, or the Nonion system surfactant further. These drugs may be added during manufacture or after manufacture before manufacture of this poly thiophene preparation object. These surface active agents are added in 0 to 20% of the weight of an amount on the basis of all the solid-states of this poly thiophene preparation object. Suitable drugs are alkyl phenol polyglycol ether, for example, are the addition products of four mols ethyleneoxide and one-mol nonyl phenol.

[0019] In the antistatic treatment of these plastic mold goods and a film, this poly thiophene preparation object can be applied to them, for example using the well-known approach by DIP coating, casting, spraying, gravure, knife coating, spread, etc. Immediately after removing a solvent, for example, water etc., regardless of the moisture in atmospheric air, the antistatic layer which exists on the processed base material arises from this poly thiophene.

[0020] It is the purpose which obtains the coating object in which a good adhesive property and scratch resistance are shown, and in addition to this poly thiophene salt preparation object, in water, suspension is possible or the polymer-like binder which can dissolve, for example, polyvinyl alcohol, and a polyvinyl acetate dispersant can also be added.

[0021] By preceding applying to the base material in which the plasticity is shown in order to protect the

equipment used by spreading when using plastic mold goods sensitive to an acid and, and adding alkali or the hydroxide of alkaline earth metal, ammonia, or amines, it is advantageous to neutralize the superfluous free-acid radical in the poly thiophene salt preparation object according to this invention, and it obtains.

[0022] According to the request conductivity of these mold goods, and the request transparency of this coating object, 100 micrometers of thickness after desiccation of the layer which applied the poly thiophene dispersion liquid according to this invention to the plastic mold goods and the film which should be carried out antistatic treatment are 0.001 to 0.5 micrometers suitably from 0.001.

[0023] After applying these solutions, it is possible by making it only evaporate at a room temperature to remove a solvent. However, in order to obtain higher working speed, it is more advantageous to remove 150 degrees C of solvents from the raised temperature, 20 [ for example, ], at the temperature of 40 to 100 degrees C suitably.

[0024] These poly thiophene dispersion liquid may be prepared under existence of the polymeric latex which has an acid radical (salt), for example,  $-\text{SO}_3^-$ ,  $-\text{COO}^-$ , or  $-\text{PO}_3^{2-}$ , or polymer dispersion liquid. Suitably, the content of these acid radicals is 2 % of the weight or more in order to guarantee sufficient stability of these dispersion liquid. the magnitude of the particle which these dispersion liquid have -- the range of 5nm to 1 micrometer -- it is the range of 5 to 100nm suitably.

[0025] The suitable polymers for this purpose are described by DE-A 25 41 230, DE-A 25 41 274, DE-A 28 35 856, EP-A-0 014 921, EP-A-0 069 671, EP-A-0 130 115, and US-A-4 291 113.

[0026] These dispersion liquid or latexes may consist of a line, branching, or crosslinked polymer. The bridge formation polymeric latex which has the acid radical of a high content shows bloating tendency underwater, and is displayed as micro gel. The above-mentioned micro gel is described by US 4301 240, US 4 677 050, and US 4 147 550.

[0027] Although the organic plastic beforehand fabricated as an antistatic target, i.e., a substrate processed in electric conduction, especially polycarbonates, polyamides, polyethylene, polypropylene, a polyvinyl chloride, polyester, cellulose acetate, and a cellulose are mentioned according to this invention, antistatic treatment also of the ceramic ingredient made from the inorganic material, for example, glass, or the aluminum oxide, and/or the silicon dioxide may be carried out by the approach of following this invention.

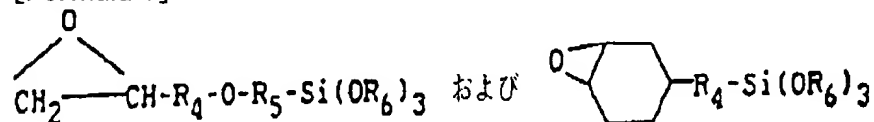
[0028] The purpose for which the poly thiophene dispersion liquid according to this invention perform antistatic treatment of the film in which a heating seal is possible again, for example, the \*\*\*\* film described by DE-A-38 38 652, and antistatic treatment of a magnetic-recording ingredient may also be used.

[0029] Since it is the transparency they indicate an available coating object to be according to this invention, it is the gestalt of a black layer, i.e., the condition of the layer applied to the film base side from which are distantly [ layer / silver halide emulsion ] separated, and is suitably suitable especially to carry out antistatic treatment of a photograph ingredient especially a film, for example, black and white, a color negative, and the reversal film.

[0030] these poly thiophene dispersion liquid -- suitable -- 0.001 to 0.3 g/m<sup>2</sup> -- it is preferably applied 1m in the per [ two / 0.001-0.03g ] amount of solid-states.

[0031] Suitable silanes are formulas [0032].

[Formula 7]



[0033] It is equivalent to [carrying out mutually-independent [ of R4 and R5 ] among a formula, expressing the alkylene group which has one to four carbon atoms, and expressing the alkyl group which R6 expresses a hydrogen atom or has one to ten carbon atoms].

[0034] the solid-state with which this poly thiophene preparation object has these silanes -- receiving -- 1 to 300 % of the weight -- suitable -- 10 to 100% of the weight of an amount -- it is -- this -- one of the two layers -- or it is added by both layers.

[0035] Suitably, at least 40% of the weight of a silane is added in the layer of the distant one of it.

[0036] The film formation polymer ingredients with the suitable layer of the distant one of it are a cellulosic, for example, diacetyl cellulose, a cellulose triacetate, acetic-acid cellulose propionate, methyl cellulose or ethyl cellulose, especially diacetyl cellulose.

[0037] Moreover, suitable things are the copolymers of polyacrylates, Pori (methacrylic acid methyl), polyurethane, the lacquer system that can be hardened by ion irradiation, polystyrene, or fundamental monomers.

[0038] In the layer of the distant one of it, still much more matter, for example, lubricant, for example, polyethylene dispersion liquid, a spreader, for example, a polyacrylate bead, or the pulverized inorganic pigment may be added.

[0039] The layer of the distant one of this is applied with the gestalt of a water solution or dispersion liquid as solutions, such as an organic solvent, for example, alcohols, ketones, a hydrocarbon, or a chlorination hydrocarbon.

[0040] Water and/or the solvent mixture of an organic solvent can also be used.

[0041] This film formation organic polymer is suitably used in the amount of 0.001 to 2g/m<sup>2</sup>, especially 0.1 to 1 g/m<sup>2</sup>.

[0042]

[Example]

After applying an antistatic protective coating object to example 1 rear face, the photosensitive multilayer-structure object which is given to the front face together with the glue line and which has the following presentation about the transparent triacetate base material whose thickness is 125 micrometers according to the following example is cast on this front face.

[0043] The data about an amount are expressed [ as opposed to / 1m / in each \*\*\*\* / 2 ], spreading of a silver halide is equivalent to the equivalent of AgNO<sub>3</sub>, and all silver halide emulsions are 0.1g [ per 100g AgNO<sub>3</sub> ] 4-hydroxy-6-methyl. - It stabilizes by 1, 3, 3a, and the 7-tetraaza indene.

[0044] Layer structure : (front face)

First pass : (antihalation layer)

The second layer of tricresyl phosphate 0.03g dibutyl phthalate of UV absorbent UV20.02g of gelatin 0.1g UV absorbent UV10.2g of 1.2g of 0.2g of colloid black silver : (MIKURETO (micrate) interlayer) 0.25g AgNO<sub>3</sub> [MIKURETO-Ag (Br, I)]

Emulsion: The third layer of tricresyl phosphate of gelatin 0.05g colored coupler RM 10.10g of 1.0g of mean-particle-diameter = 0.07micrometer and 0.5-mol % of iodides : (red sensitization layer of low sensibility)

gelatin of 3 or 4 mol % of iodide, mean-particle-diameter [ of 0.45 micrometers ], and 2.0g of red sensitization 0.6g colorless blue-green coupler C1[-- tricresyl phosphate (TCP) 0.5g -- inside -- emulsification] [ of 2.2g ] [ of AgNO(s) ]

It is emulsification] in 50mg blue-green coupler RM 1 colored and 30mg TCP [ DIR coupler DIR 1[20mg ].

The fourth layer : (red sensitization layer of high sensitivity)

It is emulsification] in 0.15g (DBP) of gelatin 0.15g colorless blue-green coupler C2[dibutyl phthalate of 3 or 8.5 mol % of the iodide of AgNO(s) of 2.8g, the mean particle diameter of 0.8 micrometers, and 1.8g of red sensitization.

The fifth layer : (detached core)

It is emulsification] at 0.7g 2 [ a gelatin 0.2g ] and 5-G soak chill hydroquinone [0.15g DBP.

The sixth layer : (green sensitization layer of low sensibility)

It is emulsification] at AgNO<sub>3</sub> [green sensitization Ag (Br, I) emulsion of spectrum] 4.5-mol % of the iodide and of 1.8g, the mean particle diameter of 0.4 micrometers, and gelatin 0.6g TCP [ purple coupler

M150mg / masking coupler YM1[50mg ] of 1.6g of green sensitization.

It is emulsification] in 30mg DBP [ DIR coupler DIR2[20mg ].

It is emulsification] in 30mg TCP [ DIR coupler DIR3[60mg ].

The seventh layer : (green sensitization layer of high sensitivity)

It is emulsification] at the AgNO<sub>3</sub> 7 mol % iodide of 2.2g and the mean particle diameter of 0.7 micrometers, and gelatin 0.15g TCP [ purple coupler M2[0.45g ] of 1.4g of green sensitization.

A 30mg masking coupler [the sixth layer is followed]

It is emulsification] at [30mg TCP.

The eighth layer : (detached core)

It is emulsification] at 0.5g 2 [ a gelatin 0.1g ] and 5-G soak chill hydroquinone [0.08g DBP.

The ninth layer : (yellow filter layer)

0.2g Ag (colloid yellow silver sol)

It is emulsification] at 0.9g 2 [ a gelatin 0.2g ] and 5-G soak chill hydroquinone [0.16g DBP.

The tenth layer : (blue sensitization layer of low sensibility)

It is emulsification] at the AgNO<sub>3</sub> 4.9 mol % iodide of 0.6g and the mean particle diameter of 0.45 micrometers, and gelatin 0.7g TCP [ yellow coupler Y1[0.7g ] of 0.85g of blue sensitization.

It is emulsification] at 0.5g TCP [ DIR coupler DIR3[0.5g ].

The eleventh layer : (blue sensitization layer of high sensitivity)

The AgNO<sub>3</sub> 9.0 mol % iodide of 1.0g and the mean particle diameter of 0.9 micrometers, and the gelatin 0.3g yellow coupler [the tenth layer is followed] of 0.85g of blue sensitization

It is emulsification] at [0.3g TCP.

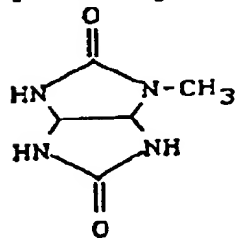
The twelfth layer : (anti-wear and hardening layer)

0.5g AgNO<sub>3</sub> [MIKURETO-Ag (Br, I)]

The mean particle diameter of 0.07 micrometers of an emulsion, and the gelatin 0.4g curing agent of 1.2g of 0.5-mol % of iodides [Formula CH<sub>2</sub>=CH-SO<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CONH-CH 22-]

A 1.0g formaldehyde trap [type [0045]

[Formula 8]



[0046] ] which \*\*\*\*

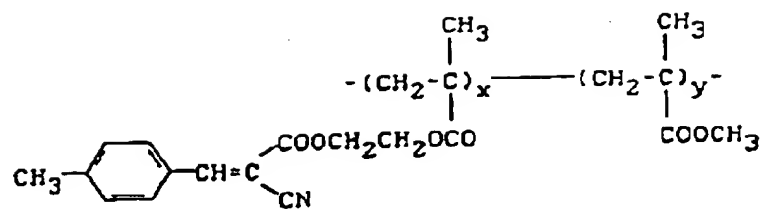
The last thickness (desiccation) of this color structure is 24 micrometers.

[0047]

[Formula 9]

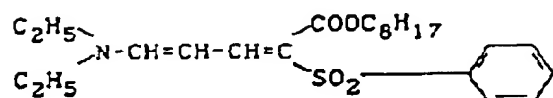


UV-1

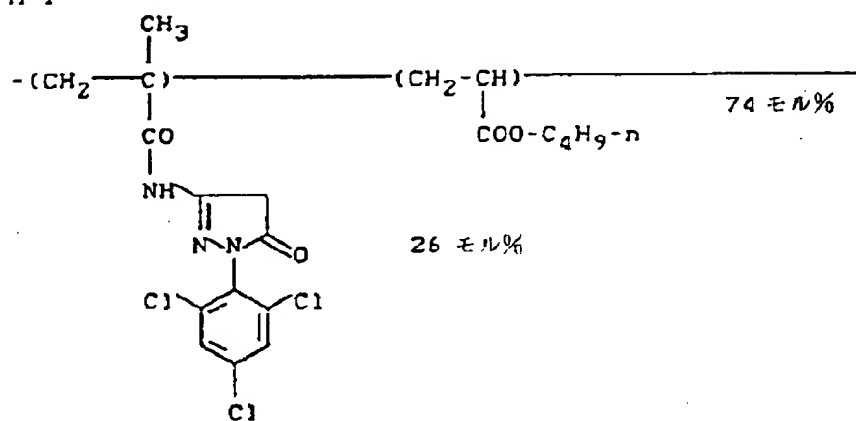


重量比  $x:y = 7:3$

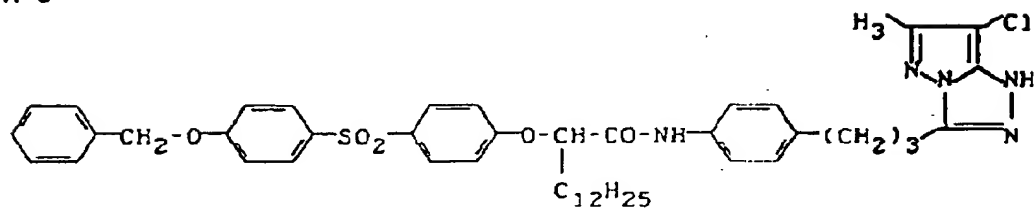
UV-2



M 1



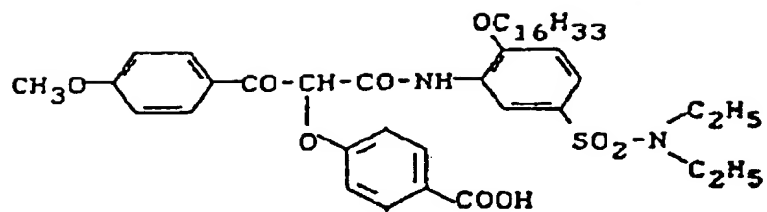
M 2



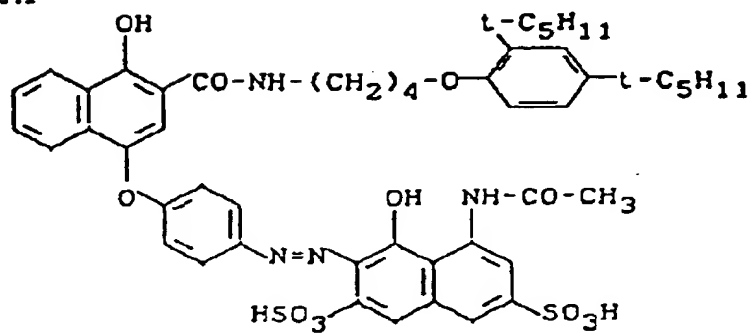
[0048]

[Formula 10]

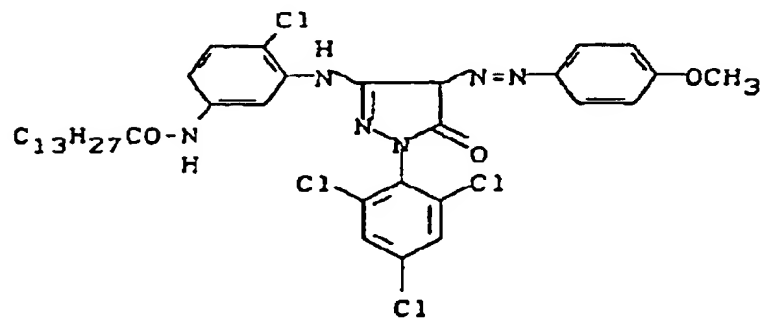
Y1



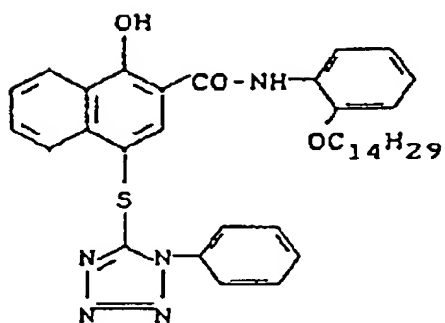
RM1



YM1



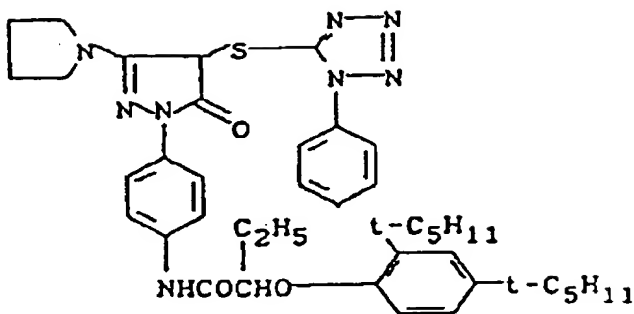
DIR 1



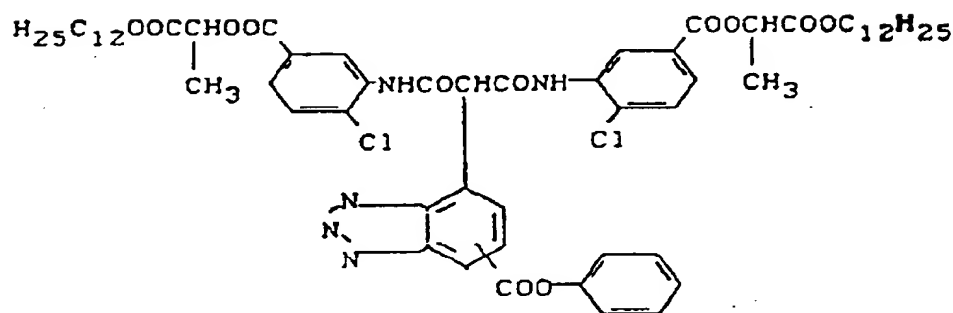
[0049]

[Formula 11]

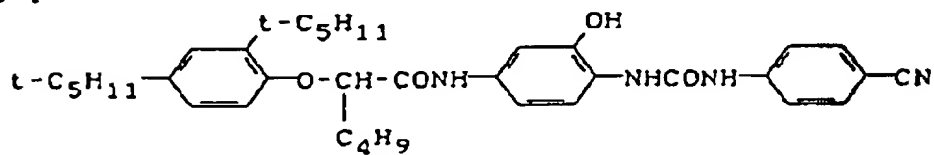
DIR 2



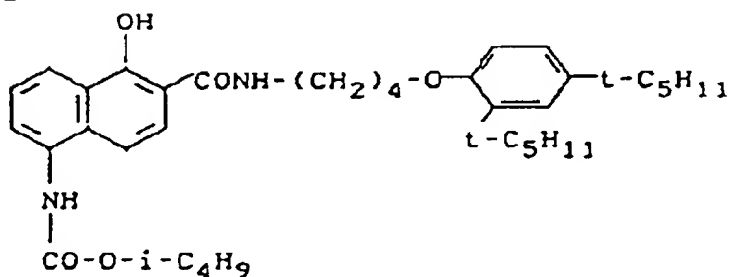
DIR 3



C 1



C 2



[0050] It lets air pass at a room temperature for 24 hours, agitating in the solution which consists of 3 [ 20g polystyrene sulfonate (Mn40,000) and 5.6g ], 4-ethylene dioxythiophene, a 2.7g perdisulfuric acid potassium (=10 millimol), and 25mg iron(III) sulfate among the deionized water of manufacture 1100mL of the 3 and 4-polyethylene dioxythiophene-polystyrene-sulfonate solution 1 (PEDT/PSS -1). Next, although this blue solution was filtered through the filter cloth, this has 2.1% of the weight of the solid-state content.

[0051] The solution which consists of 3 [ 20g polystyrene sulfonate (Mn40,000) and 5.6g ], 4-ethylene dioxythiophene, a 8.1g perdisulfuric acid potassium (30 millimol), and 50mg iron(III) sulfate (22 % of the weight of iron contents) among the deionized water of manufacture 966mL of the poly thiophene-polystyrene sulfonate solution 2 (PEDT/PSS 2) is agitated at a room temperature for 24 hours. The blue 3 and 4-polyethylene dioxythiophene water solution whose solid-state content is 3.2 % of the weight are obtained.

[0052] The above-mentioned PEDT/PSS solution 2 of demineralization 500mL using the ion exchange is diluted with the water of 250mL(s). After adding a 40g weak base nature ion exchanger and a 40g strong

acid nature ion exchanger, this solution is agitated at a room temperature for 8 hours. Next, the demineralization PEDT/PSS solution whose solid-state content is 1.6 % of the weight is obtained by carrying out this ion exchanger a \*\* exception. This solution still contains the potassium ion of 0.4 g/L, and the sulfate ion of 5 mg/L, i.e., this ion exchanger was decreasing the amount of potassium ion 74%, and it was decreasing the amount of sulfate ion 99%.

[0053] The manufacture table 1 of the antistatic layer 1-4 is followed. The PEDT/PSS solutions 1 and 2, a suitable quantity of water, a methanol, an acetone, and by mixing a silane, if required After mixing the above-mentioned antistatic solution, filter this solution through the folded filter and by applying from a DIP pan (dip pan) using a wash-on-roll (wash-on roll) After producing the cellulose-triacetate (unsubstrated) base material which is not a substrate, it dried at 60 to 70 degree C. This rate of infiltration spreading is 25 mL/m<sup>2</sup> in calculated value.

[0054] When using a silane according to the manufacture table 2 of a cover layer 1-3, after mixing an acetone and glycidoxy propyltrimethoxysilane first, it adds agitating the diacetyl cellulose solution in an acetone. Next, the mixture of the water and PE dispersion liquid which were directed at a suitable quantity of a methanol and the last is added to the above-mentioned mixture. Like this antistatic solution, after applying this solution to this antistatic layer, it dries like it. This infiltration coating thickness is 15micro in calculated value.

[0055]

[Table 1]

表 1

帯電防止層	1	2	3	4	5
PEDT/PSS 溶液 1 [ml]	14.3	14.3	-	-	-
PEDT/PSS 溶液 2 [ml]	-	-	20	9.3	4.7
水 [ml]	10.7	10.7	5	15.7	18.3
メタノール [ml]	10	10	10	10	10
アセトン [ml]	65	62	65	65	58
エポキシシラン (アセトン中1重量%) [ml]	-	3	-	-	7
浸潤塗布率 [ml/m <sup>2</sup> ]	65	25	25	25	25

[0056]

[Table 2]

表 2

カバー層		1	2	3
二酢酸セルロース (アセトン中10重量%)	[ml]	20	20	20
アセトン	[ml]	630	610	530
メタノール	[ml]	330	330	330
水	[ml]	17	17	17
エポキシシラン (アセトン中1重量%)	[ml]	-	20	100
ポリエチレン分散液 (H <sub>2</sub> O中5重量%)	[ml]	3	3	3
浸潤塗布率	[ml/m <sup>2</sup> ]	15	15	15

[0057]

[Table 3]

試験	PEDT/PSS 溶液	帯電防止 溶液の固体 [g/100ml]	帯電 防止層	カバー 層	添加したシラン(重量%)		伝導率Ω/□ (50%のRH)		剝離 (%)
					特電防 止層中	カバー 層中	処理無し	処理した	
1	1	0.3	1	1	0	0	6×10 <sup>6</sup>	5×10 <sup>6</sup>	10-15
2	1	0.3	1	2	0	10	4×10 <sup>6</sup>	6×10 <sup>7</sup>	1
3	1	0.3	1	3	0	50	2×10 <sup>6</sup>	8×10 <sup>7</sup>	0
4	2	0.14	5	3	100	50	2×10 <sup>7</sup>	7×10 <sup>7</sup>	1
5	1	0.3	2	2	10	10	7×10 <sup>6</sup>	< 10 <sup>11</sup>	10
6	2	0.3	3	1	0	0	< 10 <sup>6</sup>	< 10 <sup>6</sup>	100
7	2	0.3	3	3	0	50	< 10 <sup>6</sup>	< 10 <sup>6</sup>	10
8	2	0.14	4	1	0	0	< 10 <sup>6</sup>	3×10 <sup>6</sup>	5-10
9	2	0.14	4	3	0	50	< 10 <sup>6</sup>	1×10 <sup>6</sup>	0

重量%で表す添加シランは、関係している層の固体に対してである。

[0058] If a silane is added to this cover layer by which the following is observed when combining this antistatic layer 1-5 and this cover layer 1-3 according to the array mentioned to Table 3, when a suitable amount is added by the adhesive property of this layer rising greatly, layer exfoliation will decrease even to zero (see Table 3 and the trials 3 and 9). As for the conductivity which this layer has in coincidence, after processing remains again. On the other hand, if this silane is added only in this

antistatic layer instead of this cover layer, the adhesive property of this layer will get worse, namely, layer exfoliation will increase (trial 4 in comparison with Table 3 and trials 1 and 2). Furthermore, if this silane is added also to this cover layer, it will be observed that the adhesive property of this layer is improved at once again (Table 3, trial 5).

[0059] The inside of the deionized water of an amount from which all the manufacture solutions of the poly thiophene-polystyrene sulfonate solution (PEDT-PSS 3) using the solution following for the purpose which obtains the PEDT/PSS layer which shows an adhesive property when using a PET base material instead of example 2 triacetate become 1l., The solution which consists of 3 [ 20g polystyrene sulfonate (Mn=40,000) and 5.6g ], 4-ethylene dioxythiophene, a 13g perdisulfuric acid potassium, and 100mg iron(III) sulfate (9H<sub>2</sub>O) is agitated at a room temperature for 24 hours. The blue 3 and 4-polyethylene dioxythiophene water solution whose solid-state content is 3.8 % of the weight are obtained.

[0060] Demineralization using the ion exchange (PEDT/PSS 4)

The above-mentioned PEDT/PSS solution of 1000mL(s) is diluted with the water of 100mL(s). After adding a 100g weak base nature ion exchanger and a 100g strong acid nature ion exchanger, this solution is agitated at a room temperature for 6 hours. Then, the demineralization PEDT/PSS solution whose solid-state content is 1.28 % of the weight is obtained by carrying out this ion exchanger a \*\* exception. This solution still contains only 0.4g [ per l. ] potassium ion, and does not contain sulfate ion substantially.

[0061] The PEDT/PSS-4 above-mentioned solution of 430g of manufactures of the antistatic layer 6-9 and the water of 5070mL(s) are mixed. After dividing this solution secondarily, according to Table 4, glycidoxy propyltrimethoxysilane is added in a part of this solution.

[0062] Next, some above-mentioned solutions are applied to the polyethylene terephthalate base material (PET) equipped with the glue line whose surface area which consists of the terpolymer latex and colloid salicylic acid of a vinylidene chloride / methacrylate / itaconic acid is 100m<sup>2</sup>/g according to Table 4.

[0063] rate of infiltration spreading: -- 20 mL/m<sup>2</sup> casting rate: -- a part for 10m/-- drying-temperature: -- 100 degrees C [0064]

[Table 4]

表 4

帯電防止層	乾燥フィルム厚 (mg/m <sup>2</sup> )		
	PEDT/PSS	シラン	重量%
6	20	—	0
7	20	2.5	11
8	20	5	20
9	20	10	33

the silane value expressed with weight % comes out to the solid-state of this layer.

[0065] It is parallel to this antistatic layer solution 6-9, and the cover layer solution 4-6 mentioned to Table 5 is prepared. These consist of the Pori (methacrylic acid methyl) solution in 80/20 of an acetone / methoxy propanol, and are applied by 0.5g/the desiccation film thickness of m<sup>2</sup>. These contain the glycidoxy propyltrimethoxysilane of the various amounts according to Table 5 further.

[0066] rate of infiltration spreading: -- 20 mL/m<sup>2</sup> casting rate: -- a part for 8m/-- drying-temperature: -- 120 degrees C [0067]

[Table 5]

表 5

カバー層	乾燥フィルム厚 (mg/m <sup>2</sup> )	
	PMMA	シラン
4	500	—
5	500	50
6	500	250

If this epoxy silane is added only in antistatic this layer in which the following is observed when combining this antistatic layer 6-9 and this cover layer 4-6 according to Table 6, only the layer adhesive property of the antistatic layer to which the cover layer is not attached will be improved.

[0068] If this epoxy silane is added only to this cover layer, the adhesive property of this cover layer to this antistatic layer will be improved.

[0069] The infiltration adhesive property of the antistatic layer and cover layer when adding an epoxy silane to this antistatic layer and a cover layer is good.

[0070] They are A.L.= antistatic layer C.L.= cover layer  $\omega$ /\*\*= resistance / square tau= charging time value among the following table 6.

[0071] As a charging time value is short, the antistatic property of the related sample becomes better.

[0072]

[Table 6]

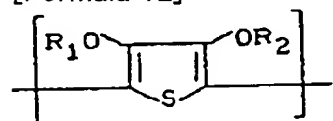
表 6

試験	A.L.	C.L.	添加シラン (%)		伝導率 (30%のRH、処理無し)		浸潤接着性 0=非常に良好 4=悪い
			A.L.	C.L.	LW( $\Omega/\square$ ) $\times 10^8$	$\tau$ (msec)	
1	5	-	0	-	1	0.09	4
2	6	-	11	-	2	0.15	4
3	7	-	20	-	4	0.40	3
4	8	-	33	-	10	0.40	0
5	5	4	0	0	50	0.70	4
6	5	5	0	10	130	0.70	3
7	5	6	0	50	48	0.10	2
8	6	4	11	0	100	0.30	4
9	6	5	11	10	180	0.60	1
10	6	6	11	50	140	0.20	1
11	7	4	20	0	59	0.50	4
12	7	5	20	10	280	0.40	0
13	7	6	20	50	150	0.40	0
14	8	4	33	0	190	0.40	4
15	8	5	33	10	230	0.90	0
16	8	6	33	50	720	0.40	0

[0073] the description and mode of this invention get with following one, and come out.

[0074] 1. Near Layer is Formula [0075] by Front Face Which Shows Plasticity.

[Formula 12]



( I )

[0076] [ whether hydrogen or a C1-C4-alkyl group is expressed by carrying out mutually-independent / of R1 and R2 / among [type, and ] Or the C1-C4-alkylene group which becomes together and may be permuted by arbitration, 1, 2-ethylene which may be permuted by arbitration by the methylene group, the C1-C12-alkyl, or the phenyl group which may be suitably permuted by arbitration by the alkyl group, The preparation object of the poly thiophene and the poly anion which are made from the structural unit which has] which forms 1, 3-propylene radical or 1, and 2-cyclo hexylene radical is included. The layer of the distant one contains the film formation polymer, and at least one of the two layers of these is a formula (II).

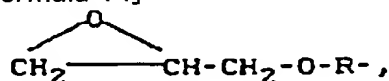
[0077]

[Formula 13]

$X_4-m-Si(OR_3)_m$  (II)

R3 expresses among [type the aliphatic hydrocarbon radical which has a hydrogen atom and less than ten carbon atoms, or the acyl group which has less than ten carbon atoms, and X is [0078].

[Formula 14]

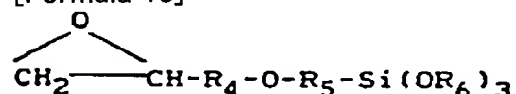


$\text{NH}_2-\text{R}-$ ,  $\text{NH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{R}-$  または  $\text{R}-$

[0079] a table -- carrying out -- R -- one -- from -- 20 -- a piece -- C -- an atom -- having -- hydrocarbyl -- a radical -- expressing -- and -- m -- one -- from -- three -- it is --] -- having -- a silane -- containing -- \*\*\*\* -- a place -- at least -- two -- a \*\* -- a layer -- antistatic treatment -- it should carry out -- a front face -- a top -- supporting -- \*\*\*\* -- antistatic treatment -- plastic -- mold goods .

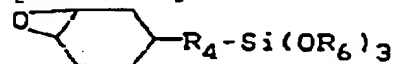
[0080] 2. This Epoxy Silane is Formula [0081].

[Formula 15]



[0082] And [0083]

[Formula 16]



[0084] They are the plastic mold goods given in the 1st term characterized by having one of [the carrying out mutually-independent [ of R4 and R5 ] among a formula, expressing the alkylene group which has one to four carbon atoms, and expressing the alkyl group which R6 expresses a hydrogen atom or has one to ten carbon atoms].

[0085] 3. On the other hand, photograph ingredient equipped with the plastic base material which contains at least one sort of silver halide emulsion layers in another [ which is characterized by including at least two layers given in the 1st term in the side ] side.

[0086] 4. Photograph ingredient given in the 3rd term characterized by this plastic base material being transparent cellulose triacetate or polyester film.

[Translation done.]



(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-73271

(43)公開日 平成6年(1994)3月15日

(51)Int.Cl.<sup>5</sup>

C 0 8 L 65/00

B 3 2 B 27/00

識別記号

L N Y

庁内整理番号

8215-4 J

7258-4 F

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数2(全15頁)

(21)出願番号 特願平5-98406

(22)出願日 平成5年(1993)4月2日

(31)優先権主張番号 P 4 2 1 1 4 6 1. 6

(32)優先日 1992年4月6日

(33)優先権主張国 ドイツ(DE)

(71)出願人 390023618

アグファ-ゲヴェルト・アクチエンゲゼル  
シャフト

AGFA-GEVAERT AKTIEN  
GESELLSCHAFT

ドイツ連邦共和国 5090 レーフエルクー  
ゼン1・バイエルベルク (番地なし)

(72)発明者 ベルナー・クラフト

ドイツ連邦共和国デー5090レーフエルクー  
ゼン1・ナウエナーシュトラッセ29

(74)代理人 弁理士 小田島 平吉

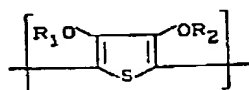
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 帯電防止可塑製品

(57)【要約】

【構成】 可塑性を示す表面により近い層が、式

【化1】



(I)

【式中、R<sub>1</sub>およびR<sub>2</sub>は、所定の基を表す】を有する構造単位から作られているポリチオフエンとポリアニオンとの調製物を含んでおり、遠い方の層がフィルム形成ポリマーを含んでおり、そしてこの2つの層の少なくとも1つが、式

【化2】

X<sub>4-m</sub>-Si(OR<sub>3</sub>)<sub>m</sub> (II)

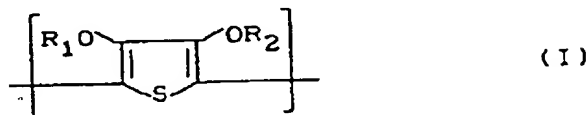
【式中、R<sub>3</sub>およびXは、所定の基を表し、mは、1から3である】を有するシランを含んでいるところの、少なくとも2つの層を、帯電防止処理すべき表面の上に支持している帯電防止処理可塑成形品。

【効果】 本発明は、優れた帯電防止特性の他に、非常に良好な層接着性を有する帯電防止処理可塑成形品を提供する。

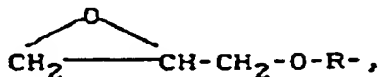
(2)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 可塑性を示す表面により近い層が、式【化1】



【式中、 $\text{R}_1$ および $\text{R}_2$ は、互いに独立して、水素または $\text{C}_1$ — $\text{C}_4$ —アルキル基を表すか、或は一緒になって、任意に置換されていてもよい $\text{C}_1$ — $\text{C}_4$ —アルキレン基、好適にはアルキル基で任意に置換されていてもよいメチレン基、 $\text{C}_1$ — $\text{C}_{12}$ —アルキルまたはフェニル基で任意に \*



を表し、 $\text{R}$ は、1から20個のC原子を有するヒドロカルビル基を表し、そして $m$ は、1から3である]を有するシランを含んでいるところの、少なくとも2つの層を、帯電防止処理すべき表面の上に支持している帯電防止処理可塑成形品。

【請求項2】 一方の側に請求項1記載の少なくとも2つの層を含んでいることを特徴とする、もう1つの側に少なくとも1種のハロゲン化銀エマルジョン層を含んでいる可塑基材が備わっている写真材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】本発明は、ポリチオフェン調製物を基とする可塑成形品(plastic formed articles)、例えば写真フィルム支持体のための、接着性を示す帯電防止仕上に関する。

【0002】可塑成形品、特に写真材料用支持体のための帯電防止仕上を行う目的で、ポリアニオン類を含んでいるポリチオフェン類の調製物を用いることは公知である(EP-440, 957)。この帯電防止層は、その帯電防止効果は優れているが、接着性の点で欠点を有していることがここに明らかになってきた。

【0003】この帯電防止効果を悪化させることなく上記欠点を取り除くのが本発明の課題であった。

【0004】この課題は、驚くべきことに、可塑性を示す表面により近い層が、式

【0005】

\*置換されていてもよい1, 2-エチレン基、1, 3-プロピレン基、或は1, 2-シクロヘキシレン基を形成している]を有する構造単位から作られているポリチオフェンとポリアニオンとの調製物を含んでおり、遠い方の層がフィルム形成ポリマーを含んでおり、そしてこの2つの層の少なくとも1つが、式(I I)

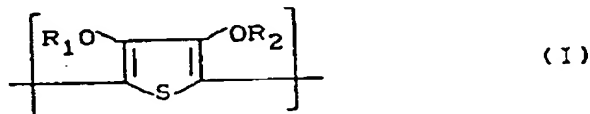
【化2】



【式中、 $\text{R}_3$ は、水素原子、10個未満の炭素原子を有する脂肪族炭化水素基、或は10個未満の炭素原子を有するアシル基を表し、 $\text{X}$ は、

【化3】

【化4】



【0006】【式中、 $\text{R}_1$ および $\text{R}_2$ は、互いに独立して、水素または $\text{C}_1$ — $\text{C}_4$ —アルキル基を表すか、或は一緒になって、任意に置換されていてもよい $\text{C}_1$ — $\text{C}_4$ —アルキレン基、好適にはアルキル基で任意に置換されていてもよいメチレン基、 $\text{C}_1$ — $\text{C}_{12}$ —アルキルまたはフェニル基で任意に置換されていてもよい1, 2-エチレン基、1, 3-プロピレン基、或は1, 2-シクロヘキシレン基を形成している]を有する構造単位から作られているポリチオフェンとポリアニオンとの調製物を含んでおり、遠い方の層がフィルム形成ポリマーを含んでおり、そしてこの2つの層の少なくとも1つが、式(I I)

【0007】

【化5】



【式中、 $\text{R}_3$ は、水素原子、10個未満の炭素原子を有する脂肪族炭化水素基、或は10個未満の炭素原子を有するアシル基を表し、 $\text{X}$ は、

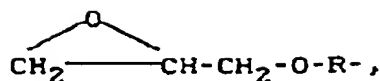
【0008】

【化6】

(3)

3

4



$\text{NH}_2\text{-R-}$ ,  $\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH-R-}$  または  $\text{R-}$

【0009】を表し、Rは、1から20個のC原子を有するヒドロカルビル基を表し、そしてmは、1から3である]を有するシランを含んでいるところの、少なくとも2つの層を、該可塑成形品の、帯電防止処理すべき表面に塗布することによって解決される。

【0010】 $\text{R}_1$ と $\text{R}_2$ が一緒になって生じ得る任意に置換されていてもよい $\text{C}_1\text{-C}_4$ -アルキレン基の代表として、好適には、 $\alpha$ -オレフィン類、例えばエチレン、1-プロペン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセンおよびスチレンなどの臭素化で入手可能な1, 2-ジプロモアルカン類から誘導される1, 2-アルキレン基が挙げられ、また1, 2-シクロヘキシレン、2, 3-ブチレン、2, 3-ジメチル-2, 3-ブチレンおよび2, 3-ペンチレン基が挙げられる。

【0011】 $\text{R}_1$ および $\text{R}_2$ に好適な基は、一緒に、メチレン、1, 2-エチレンおよび1, 3-プロピレン基であり、1, 2-エチレン基が特に好適である。

【0012】該ポリチオフェンのためのポリアニオン類として、ポリマー状カルボン酸、例えばポリアクリル酸、ポリメタアクリル酸またはポリマレイン酸など、並びにポリマー状スルホン酸、例えばポリスチレンスルホン酸およびポリビニルスルホン酸などのアニオン類を用いることが可能である。これらのポリカルボン酸およびポリスルホン酸類はまた、ビニルカルボン酸およびビニルスルホン酸と他の重合可能モノマー類、例えばアクリル酸エステルおよびスチレンなどとのコポリマー類であってもよい。

【0013】これらのポリアニオンを与えるポリ酸類の分子量は、好適には1000から2,000,000、特に20,000から200,000である。ポリ酸類またはそれらのアルカリ塩類は、市販されている、例えばポリスチレンスルホン酸類およびポリアクリル酸類であるか、或は公知方法によって製造され得る(例えば、Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Bd. E 20 Makromolekulare Stoffe, Teil 2 (1987) 参照)。

【0014】本発明に従う調製物のポリチオフェン類およびポリアニオン類からの形成に必要な遊離ポリ酸の代わりに、これらのポリ酸と相当する量のモノ酸のアルカリ塩混合物も使用できる。

【0015】これらの調製物は、真の溶液、コロイド状の溶液、或は細かく分割した分散液であってもよい。

【0016】これらの調製物の製造はEP-A-0 440 957に記述されている。

【0017】これらのポリチオフェン調製物のための溶媒として、水の他に、他のプロトン性溶媒、例えば低級アルコール類、例えばメタノール、エタノールおよびイソプロパノールなど、並びに水と低級アルコール類および水混和性を示す他の有機溶媒、例えばアセトンなどとの混合物も可能である。

【0018】これらのポリチオフェン調製物は、更に、アニオン系、カチオン系またはノニオン系界面活性剤を含んでいてもよい。これらの薬剤は、該ポリチオフェン調製物の製造以前、製造中、或は製造後に添加されてもよい。これらの界面活性剤は、該ポリチオフェン調製物の全固体を基準にして0から20重量%の量で添加される。好適な薬剤は、アルキルフェノールポリグリコールエーテルであり、例えば4モルのエチレンオキサイドと1モルのノニルフェノールとの付加生成物である。

【0019】これらの可塑成形品およびフィルムの帯電防止処理では、例えばディップコーティング、キャストイング、噴霧、グラビア印刷、ナイフコーティング、延展などによる公知方法を用いて、該ポリチオフェン調製物をそれらに塗布することができる。溶媒、例えば水などを除去した後直ちに、大気中の水分とは関係なく、該ポリチオフェンから、その処理された支持体の上に存在している帯電防止層が生じる。

【0020】良好な接着性と耐引っかき性を示すコーティング物を得る目的で、該ポリチオフェン塩調製物に加えて、水の中に懸濁可能か或は溶解可能なポリマー状結合剤、例えばポリビニルアルコールまたはポリ酢酸ビニル分散剤もまた添加可能である。

【0021】酸に敏感な可塑成形品を用いる場合、そして塗布で用いる装置を保護する目的で、その可塑性を示す支持体に塗布するに先立って、アルカリまたはアルカリ土類金属の水酸化物、アンモニアまたはアミン類を添加することにより、本発明に従うポリチオフェン塩調製物中の過剰な遊離酸基を中和するのが有利であり得る。

【0022】帯電防止処理すべき可塑成形品およびフィルムに本発明に従うポリチオフェン分散液を塗布した層の、乾燥後の厚さは、この成形品の所望伝導率およびこ

(4)

5

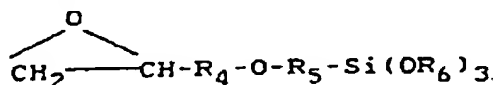
のコーティング物の所望透明性に応じて、0.001から100 $\mu\text{m}$ 、好適には0.001から0.5 $\mu\text{m}$ である。

【0023】これらの溶液を塗布した後、単に室温で蒸発させることによって溶媒を除去することが可能である。しかしながら、より高い加工速度を得るためには、上昇させた温度、例えば20から150 $^{\circ}\text{C}$ 、好適には40から100 $^{\circ}\text{C}$ の温度で溶媒を除去するのがより有利である。

【0024】該ポリチオフェン分散液は、酸基（塩）、例えば $-\text{SO}_3^-$ 、 $-\text{COO}^-$ または $-\text{PO}_3^{2-}$ などを有するポリマーラテックスまたはポリマー分散液の存在下で調製され得る。これらの酸基の含有量は、好適には、この分散液の十分な安定性を保証する目的で2重量%以上である。これらの分散液が有する粒子の大きさは、5nmから1 $\mu\text{m}$ の範囲、好適には5から100nmの範囲である。

【0025】この目的に適切なポリマー類は、例えばDE-A 25 41 230、DE-A 25 41 274、DE-A 28 35 856、EP-A-0 014 921、EP-A-0 069 671、EP-A-0 130 115およびUS-A-4 291 113に記述されている。

【0026】これらの分散液もしくはラテックスは、線状、分枝もしくは架橋ポリマー類から成っていてもよい。高い含有量の酸基を有する架橋ポリマーラテックスは水中で膨潤性を示し、ミクロゲルと表示される。上記ミクロゲルは、例えばUS 4301 240、US 4 677 050およびUS 4 147 550に記述され\*



【0033】【式中、 $\text{R}_4$ および $\text{R}_5$ は、互いに独立して、1から4個の炭素原子を有するアルキレン基を表し、そして $\text{R}_6$ は、水素原子を表すか、或は1から10個の炭素原子を有するアルキル基を表す】に相当している。

【0034】これらのシラン類は、該ポリチオフェン調製物が有する固体に対して1から300重量%、好適には10から100重量%の量で、該2つの層の1つか或は両方の層に添加される。

【0035】好適には、その遠い方の層に、少なくとも40重量%のシランを添加する。

【0036】その遠い方の層の適切なフィルム形成ポリマー材料は、例えばセルロース誘導体、例えば二酢酸セルロース、三酢酸セルロース、酢酸プロピオン酸セルロース、メチルセルロースまたはエチルセルロース、特に二酢酸セルロースである。

【0037】また適切なものは、ポリアクリレート類、ポリ（メタアクリル酸メチル）類、ポリウレタン類、イ

6

\*ている。

【0027】本発明に従って帯電防止的に、即ち電気伝導的に処理される基質として、予め成形した有機プラスチック製品、特にポリカーボネート類、ポリアミド類、ポリエチレン類、ポリプロピレン類、ポリ塩化ビニル、ポリエステル類、酢酸セルロースおよびセルロースが挙げられるが、無機材料、例えばガラスまたは酸化アルミニウムおよび／または二酸化ケイ素から作られたセラミック材料もまた、本発明に従う方法で帯電防止処理され得る。

【0028】本発明に従うポリチオフェン分散液はまた、加熱シール可能なフィルム、例えばDE-A-38 38 652に記述されている如きフィルムの帯電防止処理、および磁気記録材料の帯電防止処理を行う目的でも用いられ得る。

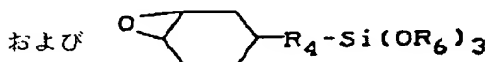
【0029】本発明に従って入手可能なコーティング物は、それらが示す透明性のため、好適には黒色層の形態、即ちハロゲン化銀エマルジョン層から遠く離れているフィルムベースの側に塗布されている層の状態で、写真材料、特にフィルム、例えば白黒、カラーネガおよびスライド用フィルムを帯電防止処理するに特に適切である。

【0030】該ポリチオフェン分散液は、好適には、0.001から0.3 $\text{g}/\text{m}^2$ 、好ましくは1 $\text{m}^2$ 当たり0.001から0.03 $\text{g}$ の固体量で塗布される。

【0031】好適なシラン類は、式

【0032】

【化7】



オン照射で硬化可能なラッカーシステム、ポリスチレン、或は基礎的なモノマー類のコポリマー類である。

【0038】その遠い方の層に、更に一層の物質、例えば滑剤、例えばポリエチレン分散液、展着剤、例えばポリアクリレートビードまたは微粉碎した無機顔料などを添加してもよい。

【0039】この遠い方の層は、有機溶媒、例えばアルコール類、ケトン類、炭化水素または塩素置換炭化水素などの溶液としてか、或は水溶液もしくは分散液の形態で塗布される。

【0040】水および／または有機溶媒の溶媒混合物も使用できる。

【0041】該フィルム形成有機ポリマーは、好適には0.001から2 $\text{g}/\text{m}^2$ 、特に0.1から1 $\text{g}/\text{m}^2$ の量で用いられる。

【0042】

【実施例】

実施例1

(5)

7

裏面に帯電防止保護コーティング物を塗布した後、接着層と一緒に表面に与えられている、厚さが $125\mu\text{m}$ の透明なトリアセテート支持体に関して、下記の実施例に従い、下記の組成を有する感光性多層構造物を該表面の上にキャストする。

【0043】量に関するデータは各場合共 $1\text{m}^2$ に対して表されており、ハロゲン化銀の塗布は $\text{AgNO}_3$ の当量に相当しており、そして全てのハロゲン化銀エマルジョンは、 $100\text{g}$ の $\text{AgNO}_3$ 当たり $0.1\text{g}$ の4-ヒドロキシ-6-メチル-1, 3, 3a, 7-テトラアザ

インデンで安定化されている。

【0044】層構造：(表面)

第一層：(ハレーション防止層)

- 0. 2gのコロイド状黒色銀
- 1. 2gのゼラチン
- 0. 1gのUV吸収剤UV1
- 0. 2gのUV吸収剤UV2
- 0. 02gのトリクレジルホスフェート
- 0. 03gのフタル酸ジブチル

第二層：(ミクレート (micrate) 中間層)

- 0. 25gの $\text{AgNO}_3$  [ミクレート-Ag (Br, I) の]

エマルジョン：平均粒子直径 $=0.07\mu\text{m}$ 、0. 5モル%のヨウ化物

- 1. 0gのゼラチン
- 0. 05gの着色したカプラーRM 1
- 0. 10gのトリクレジルホスフェート

第三層：(低感度の赤色感光層)

- 2. 2gの $\text{AgNO}_3$ 、4モル%のヨウ化物、平均粒子直径 $0.45\mu\text{m}$ 、赤色感光

- 2. 0gのゼラチン

- 0. 6gの無色青-緑色カプラーC1

[トリクレジルホスフェート (TCP) 0. 5g中に乳化]

- 50mgの着色した青-緑色カプラーRM 1、および30mgのDIRカプラーDIR 1

[20mgのTCP中に乳化]

第四層：(高感度の赤色感光層)

- 2. 8gの $\text{AgNO}_3$ 、8. 5モル%のヨウ化物、平均粒子直径 $0.8\mu\text{m}$ 、赤色感光

- 1. 8gのゼラチン

- 0. 15gの無色青-緑色カプラーC2

[フタル酸ジブチル (DBP) 0. 15gで乳化]

第五層：(分離層)

- 0. 7gのゼラチン

- 0. 2gの2, 5-ジイソオクチルヒドロキノン

[0. 15gのDBPで乳化]

第六層：(低感度の緑色感光層)

- 1. 8gの $\text{AgNO}_3$

[スペクトルの緑感光Ag (Br, I) エマルジョン

8

の] 4. 5モル%のヨウ化物、および平均粒子直径 $0.4\mu\text{m}$ 、緑色感光

- 1. 6gのゼラチン

- 0. 6gの紫色カプラーM1

- 50mgのマスキングカプラーYM1

[50mgのTCPで乳化]

- 30mgのDIRカプラーDIR 2

[20mgのDBP中に乳化]

- 30mgのDIRカプラーDIR 3

[60mgのTCP中に乳化]

第七層：(高感度の緑色感光層)

- 2. 2gの $\text{AgNO}_3$

7モル%のヨウ化物、および平均粒子直径 $0.7\mu\text{m}$ 、緑色感光

- 1. 4gのゼラチン

- 0. 15gの紫色カプラーM2

[0. 45gのTCPで乳化]

- 30mgのマスキングカプラー [第六層に従う]

[30mgのTCPで乳化]

20 第八層：(分離層)

- 0. 5gのゼラチン

- 0. 1gの2, 5-ジイソオクチルヒドロキノン

[0. 08gのDBPで乳化]

第九層：(黄色フィルター層)

- 0. 2gのAg (コロイド状黄色銀ゾル)

- 0. 9gのゼラチン

- 0. 2gの2, 5-ジイソオクチルヒドロキノン

[0. 16gのDBPで乳化]

第十層：(低感度の青色感光層)

- 30 0. 6gの $\text{AgNO}_3$

4. 9モル%のヨウ化物、および平均粒子直径 $0.45\mu\text{m}$ 、青色感光

- 0. 85gのゼラチン

- 0. 7gの黄色カプラーY1

[0. 7gのTCPで乳化]

- 0. 5gのDIRカプラーDIR 3

[0. 5gのTCPで乳化]

第十一層：(高感度の青色感光層)

- 1. 0gの $\text{AgNO}_3$

- 40 9. 0モル%のヨウ化物、および平均粒子直径 $0.9\mu\text{m}$ 、青色感光

- 0. 85gのゼラチン

- 0. 3gの黄色カプラー [第十層に従う]

[0. 3gのTCPで乳化]

第十二層：(抗摩耗および硬化層)

- 0. 5gの $\text{AgNO}_3$  [ミクレート-Ag (Br, I) の]

エマルジョンの平均粒子直径 $0.07\mu\text{m}$ 、0. 5モル%のヨウ化物

- 50 1. 2gのゼラチン

(6)

9

0. 4 g の硬化剤

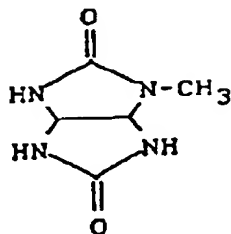
[式  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CONH}-\text{CH}_2)_2$   
-の]

1. 0 g のホルムアルデヒドトラップ

[式

【0045】

【化8】



10

【0046】を有する]

このカラー構造物の最終層厚（乾燥）は  $2.4\ \mu\text{m}$  である。

【0047】

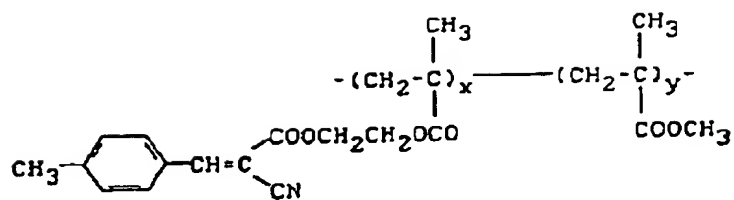
【化9】

(7)

11

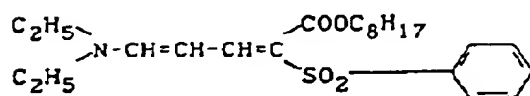
UV - 1

12

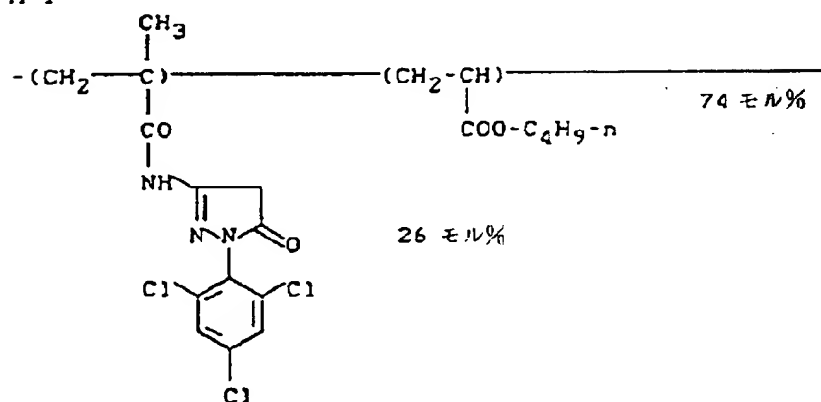


重量比  $x:y = 7:3$

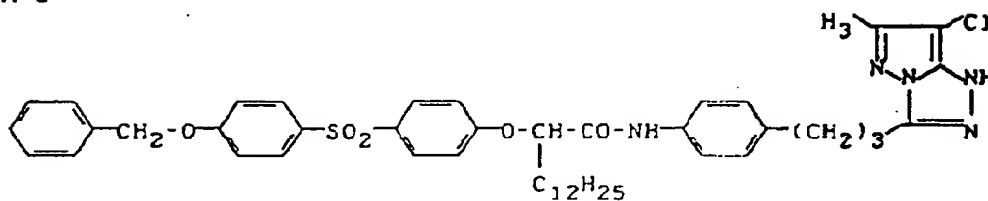
UV-2



M 1



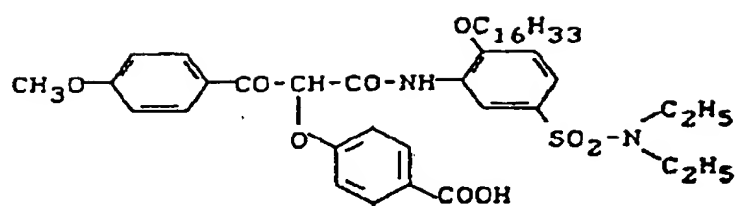
**M 2**



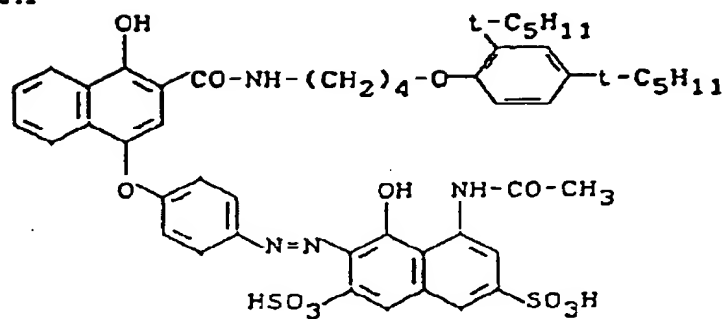
(8)

Y1 13

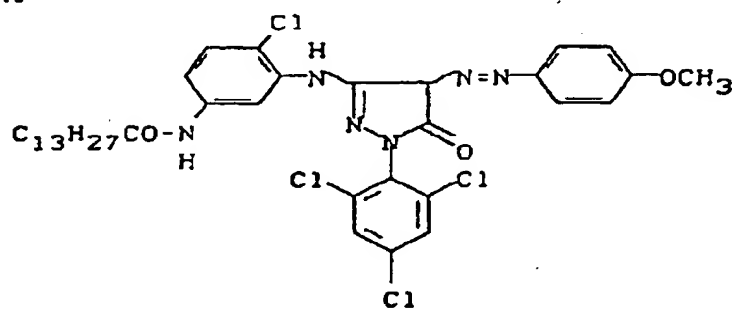
14



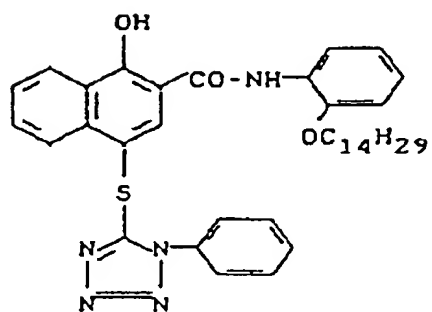
RM1



YM1



DIR 1

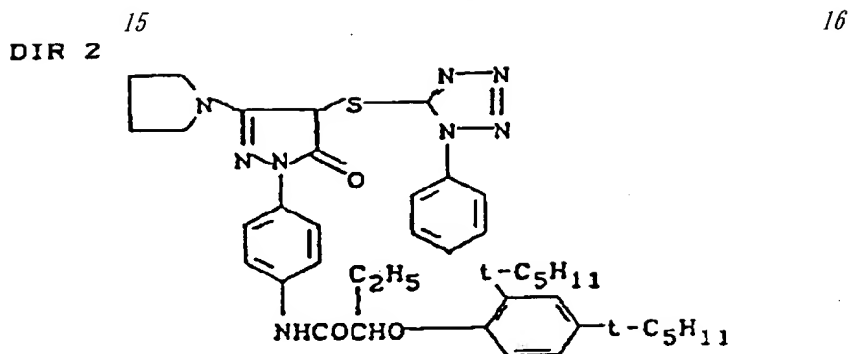


[0049]

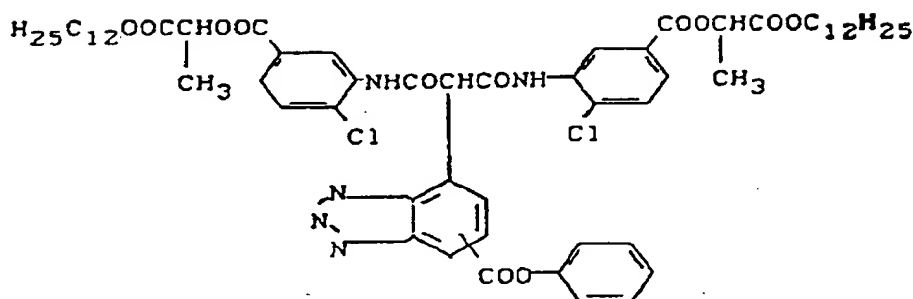
[化11]



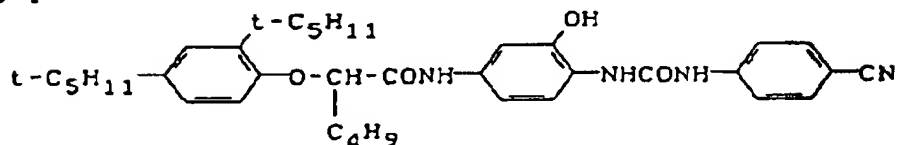
(9)



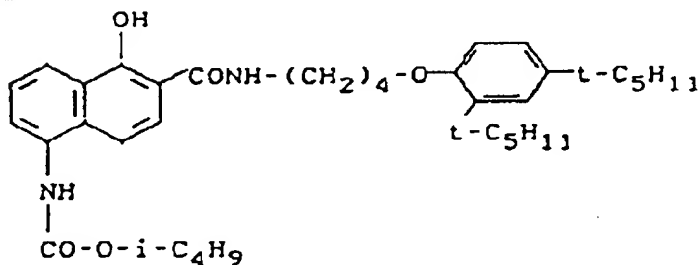
DIR 3



C 1



C 2



【0050】3, 4-ポリエチレンジオキシチオフエン-ポリスチレンスルホネート溶液1 (PEDT/PSS-1) の製造

1100mLの脱イオン水中20gのポリスチレンスルホン酸 (Mn40, 000)、5.6gの3, 4-ポリエチレンジオキシチオフエン、2.7gの過二硫酸カリウム (=10ミリモル) および25mgの硫酸鉄 (III) から成る溶液の中に攪拌しながら室温で24時間空気を通す。次に、この青色溶液を濾布で濾過したが、これは2.1重量%の固体含有量を有している。

【0051】ポリチオフエン-ポリスチレンスルホネート溶液2 (PEDT/PSS 2) の製造

966mLの脱イオン水中20gのポリスチレンスルホ

ン酸 (Mn40, 000)、5.6gの3, 4-ポリエチレンジオキシチオフエン、8.1gの過二硫酸カリウム (30ミリモル) および50mgの硫酸鉄 (III) (鉄含有量22重量%) から成る溶液を、室温で24時間攪拌する。固体含有量が3.2重量%の青色3, 4-ポリエチレンジオキシチオフエン水溶液が得られる。

【0052】イオン交換を用いた脱塩

500mLの上記PEDT/PSS溶液2を250mLの水で希釈する。40gの弱塩基性イオン交換体および40gの強酸性イオン交換体を添加した後、この溶液を室温で8時間攪拌する。次に、このイオン交換体を濾別することで、固体含有量が1.6重量%の脱塩PEDT/PSS溶液が得られる。この溶液はまだ0.4g/L

(10)

17

のナリウムイオンと5mg/Lの硫酸塩イオンを含んでいる、即ち該イオン交換体はナリウムイオンの量を74%減少させており、そして硫酸塩イオンの量を99%減少させていた。

#### 【0053】帯電防止層1-4の製造

表1に従い、PEDT/PSS溶液1および2と適当量の水、メタノール、アセトンおよび必要ならばシランとを混合することによって、上記帯電防止溶液を混合した後、この溶液を、折り畳んだフィルターを通して濾過し、ウォッシュオンロール(wash-on roll)を用いて、ディップパン(dip pan)から塗布することで、基質になっていない(unsubstrated)三酢酸セルロース支持体を生じさせた後、6\*

表 1

帯電防止層			1	2	3	4	5
PEDT/PSS	溶液 1	[ml]	14.3	14.3	-	-	-
PEDT/PSS	溶液 2	[ml]	-	-	20	9.3	4.7
水		[ml]	10.7	10.7	5	15.7	18.3
メタノール		[ml]	10	10	10	10	10
アセトン		[ml]	65	62	65	65	58
エポキシシラン (アセトン中1重量%)		[ml]	-	3	-	-	7
浸潤塗布率		[ml/m <sup>2</sup> ]	65	25	25	25	25

【0056】

18

\* 0-70℃で乾燥した。この浸潤塗布率は計算値で25 mL/m<sup>2</sup>である。

#### 【0054】カバー層1-3の製造

表2に従い、シランを用いる場合、最初にアセトンとグリシドキシプロピルトリメトキシシランとを混合した後、アセトン中の二酢酸セルロース溶液を攪拌しながら加える。次に、適当量の水とPE分散液との混合物を上記混合物に加える。該帯電防止溶液と同様に、この溶液を該帯電防止層に塗布した後、それと同様に乾燥する。この浸潤塗布率は計算値で15μである。

#### 【0055】

【表1】

【表2】

(11)

19  
表 2

20

カバ ー 層		1	2	3
二酢酸セルロース (アセトン中10重量%)	[ml]	20	20	20
アセトン	[ml]	630	610	530
メタノール	[ml]	330	330	330
水	[ml]	17	17	17
エポキシシラン (アセトン中1重量%)	[ml]	-	20	100
ポリエチレン分散液 (H <sub>2</sub> O中5重量%)	[ml]	3	3	3
浸潤塗布率	[ml/m <sup>2</sup> ]	15	15	15

【0057】

【表3】

表 3

試験	PEDT/PSS 溶 液	帯電防止 溶液の固体 [g/100ml]	帯電 防止層	カバ ー 層	添加したシラン(重量%)		伝導率 $\Omega/\square$ (50%のRH)		層剥離 [%]
					帯電防 止層中	カバ ー 層中	処理無し	処理した	
1	1	0.3	1	1	0	0	$6 \times 10^6$	$5 \times 10^6$	10-15
2	1	0.3	1	2	0	10	$4 \times 10^6$	$6 \times 10^7$	1
3	1	0.3	1	3	0	50	$2 \times 10^6$	$8 \times 10^7$	0
4	2	0.14	5	3	100	50	$2 \times 10^7$		1
5	1	0.3	2	2	10	10	$7 \times 10^6$	$7 \times 10^7$	10
6	2	0.3	3	1	0	0	$< 10^6$	$< 10^{13}$	100
7	2	0.3	3	3	0	50	$< 10^6$	$< 10^6$	10
8	2	0.14	4	1	0	0	$< 10^6$	$3 \times 10^6$	5-10
9	2	0.14	4	3	0	50	$< 10^6$	$1 \times 10^6$	0

重量%で表す添加シランは、関係している層の固体に対してである。

【0058】表3に挙げる配列に従って該帯電防止層1-5と該カバー層1-3を組み合わせる場合、下記が観察される：該カバー層にシランを添加すると、この層の接着性が大きく上昇し、そして適当量を添加した場合、層剥離がゼロにまで減少する（表3、試験3および9を参照）。同時に、この層が有する伝導率はまた処理後も残存している。他方、該カバー層ではなく該帯電防止層のみに該シランを添加すると、この層の接着性が悪化する、即ち層剥離が増大する（表3、試験1および2に比較した試験4）。更に該カバー層にも該シランを添加すると、この層の接着性が再び一度に改良されることが観

察される（表3、試験5）。

#### 【0059】実施例2

トリアセートの代わりにPET支持体を用いる場合、接着性を示すPEDT/PSS層を得る目的で下記の溶液を用いた：

ポリチオフェン-ポリスチレンスルホネート溶液（PEDT-PSS 3）の製造

全溶液が1リットルになるような量の脱イオン水中、20gのポリスチレンスルホン酸（ $M_n=40,000$ ）、5.6gの3,4-エチレンジオキシチオフェン、13gの過二硫酸カリウムおよび100mgの硫酸

(13)

23

鉄(III) (9H<sub>2</sub>O) から成る溶液を、室温で24時間攪拌する。固体含有量が3.8重量%の青色3, 4-ポリエチレンジオキシチオフェン水溶液が得られる。

【0060】イオン交換を用いた脱塩(PEDT/PSS 4)

1000mLの上記PEDT/PSS溶液を100mLの水で希釈する。100gの弱塩基性イオン交換体および100gの強酸性イオン交換体を添加した後、この溶液を室温で6時間攪拌する。その後、このイオン交換体を濾別することで、固体含有量が1.28重量%の脱塩PEDT/PSS溶液が得られる。この溶液はまだ1リットル当たり0.4gのカリウムイオンのみを含んでおり、実質的に硫酸塩イオンを含んでいない。

【0061】帯電防止層6-9の製造

24

\* 430gの上記PEDT/PSS-4溶液と5070mLの水とを混合する。この溶液を、副次的に分割した後、表4に従い、この溶液の一部にグリシドキシプロピルトリメトキシシランを添加する。

【0062】次に、塩化ビニリデン/メタアクリレート/イタコン酸のターポリマーラテックスとコロイド状サリチル酸とから成る表面積が100m<sup>2</sup>/gの接着層が備わっているポリエチレンテレフタレート支持体(PET)に、表4に従い、上記溶液の一部を塗布する。

【0063】浸潤塗布率: 20mL/m<sup>2</sup>

キャスト速度: 10m/分

乾燥温度: 100℃

【0064】

【表4】

表 4

帯電防止層	乾燥フィルム厚 (mg/m <sup>2</sup> )		
	PEDT/PSS	シラン	重量%
6	20	—	0
7	20	2.5	11
8	20	5	20
9	20	10	33

重量%で表したシラン値は、該層の固体に対してである。

【0065】該帯電防止層溶液6-9に平行して、表5に挙げるカバー層溶液4-6を調製する。これらは、80/20のアセトン/メトキシプロパノール中のポリ(メタアクリル酸メチル)溶液から成っており、0.5g/m<sup>2</sup>の乾燥フィルム厚で塗布する。これらは更に、表5に従う種々の量のグリシドキシプロピルトリメトキシシランを含んでいる。

【0066】浸潤塗布率: 20mL/m<sup>2</sup>

キャスト速度: 8m/分

乾燥温度: 120℃

【0067】

【表5】

表 5

カバー層	乾燥フィルム厚 (mg/m <sup>2</sup> )	
	PMMA	シラン
4	500	—
5	500	50
6	500	250

表6に従って、該帯電防止層6-9と該カバー層4-6

を組み合わせる場合、下記が観察される: 該帯電防止層のみに該エポキシシランを添加すると、カバー層が付いていない帯電防止層の層接着性のみが改良される。

【0068】該カバー層のみに該エポキシシランを添加すると、該帯電防止層に対するこのカバー層の接着性が改良される。

【0069】該帯電防止層とカバー層にエポキシシランを添加したときの、帯電防止層とカバー層の浸潤接着性は良好である。

【0070】以下の表6中、

A. L. = 帯電防止層

C. L. = カバー層

Ω/□ = 抵抗/平方

τ = 放電時間

である。

【0071】放電時間が短ければ短い程、関連したサンプルの帯電防止特性が良好になる。

【0072】

【表6】

50

(14)

25

表 6

26

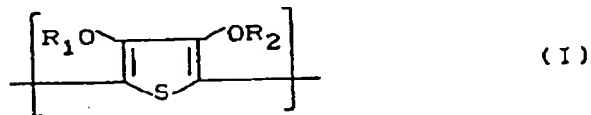
試験	A.L.	C.L.	添加シラン (%)		伝導率 (30%のRH、処理無し)		浸潤接着性 0=非常に良好 4=悪い
			A.L.	C.L.	LW( $\Omega/\square$ ) $\times 10^8$	$\tau$ (msec)	
1	5	-	0	-	1	0.09	4
2	6	-	11	-	2	0.15	4
3	7	-	20	-	4	0.40	3
4	8	-	33	-	10	0.40	0
5	5	4	0	0	50	0.70	4
6	5	5	0	10	130	0.70	3
7	5	6	0	50	48	0.10	2
8	6	4	11	0	100	0.30	4
9	6	5	11	10	180	0.60	1
10	6	6	11	50	140	0.20	1
11	7	4	20	0	59	0.50	4
12	7	5	20	10	280	0.40	0
13	7	6	20	50	150	0.40	0
14	8	4	33	0	190	0.40	4
15	8	5	33	10	230	0.90	0
16	8	6	33	50	720	0.40	0

【0073】本発明の特徴および態様は以下のとおりである。

【0074】1. 可塑性を示す表面により近い層が、式

【0075】

【化12】



【0076】【式中、 $R_1$ および $R_2$ は、互いに独立して、水素または $C_1-C_4$ -アルキル基を表すか、或は一緒になって、任意に置換されていてもよい $C_1-C_4$ -アルキレン基、好適にはアルキル基で任意に置換されていてもよいメチレン基、 $C_1-C_{12}$ -アルキルまたはフェニル基で任意に置換されていてもよい1, 2-エチレン

30 基、1, 3-プロピレン基、或は1, 2-シクロヘキシル基を形成している]を有する構造単位から作られているポリチオフェンとポリアニオンとの調製物を含んでおり、遠い方の層がフィルム形成ポリマーを含んでおり、そしてこの2つの層の少なくとも1つが、式(I)

【0077】

【化13】



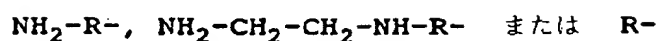
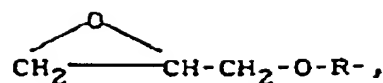
40 【式中、 $R_3$ は、水素原子、10個未満の炭素原子を有する脂肪族炭化水素基、或は10個未満の炭素原子を有するアシル基を表し、Xは、

【0078】

【化14】

(15)

27

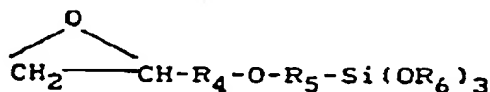


【0079】を表し、Rは、1から20個のC原子を有するヒドロカルビル基を表し、そしてmは、1から3である]を有するシランを含んでいるところの、少なくとも2つの層を、帯電防止処理すべき表面の上に支持している帯電防止処理可塑成形品。

【0080】2. 該エポキシシランが、式

【0081】

【化15】

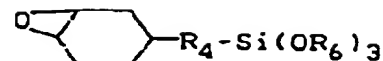


【0082】および

【0083】

【化16】

28



【0084】[式中、R<sub>4</sub>およびR<sub>5</sub>は、互いに独立して、1から4個の炭素原子を有するアルキレン基を表し、そしてR<sub>6</sub>は、水素原子を表すか、或は1から10個の炭素原子を有するアルキル基を表す]の1つを有することを特徴とする、第1項記載の可塑成形品。

【0085】3. 一方の側に第1項記載の少なくとも2つの層を含んでいることを特徴とする、もう1つの側に少なくとも1種のハロゲン化銀エマルジョン層を含んでいる可塑基材が備わっている写真材料。

【0086】4. 該可塑基材が透明な三酢酸セルロースまたはポリエステルフィルムであることを特徴とする、第3項記載の写真材料。

フロントページの続き

(72) 発明者 フリードリヒ・ヨナス  
ドイツ連邦共和国デー5100アーヘン・クル  
ゲンオーフエン15

(72) 発明者 バボ・ムイス  
ベルギー・ビー-2640モルツエル・マール  
デリトイストラート32  
(72) 発明者 デイルク・クインテンス  
ベルギー・ビー-2500リール・ニーウボー  
ルトストラート22ツエー